

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/084081 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H05B 33/14**,
H01L 51/30, C07C 49/76

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001709

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Februar 2005 (18.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 304.5
20. Februar 2004 (20.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; Industriepark Höchst, F 821, 65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GERHARD, Anja**
[DE/DE]; Humboldtstrasse 29, 97209 Veitshöchheim
(DE). **VESTWEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse
6, 34630 Gilserberg (DE). **STÖSSEL, Philipp** [DE/DE];
Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: ORGANISCHE ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of organic electronic devices, in particular fluorescent electroluminescence devices, where electron transport materials of formula (I) are used.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung organischer elektronischer Vorrichtungen, insbesondere fluoreszierender Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem Elektronentransportmaterialien gemäss Formel (I) verwendet werden.



WO 2005/084081 A1

Beschreibung

Organische elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt den Einsatz bestimmter Verbindungen in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Für einfache OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer, die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD und eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Organische Solarzellen (O-SCs), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Schaltelemente (O-ICs), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem Forschungsstadium weit fortgeschritten und könnten in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist beispielsweise in US 4,539,507, US 5,151,629, EP 0676461, WO 98/27136 und in WO 04/058911 beschrieben, wobei diese Vorrichtungen üblicherweise aus mehreren Schichten bestehen. Organische Solarzellen (z. B. WO 98/48433, WO 94/05045), organische Feld-Effekt-Transistoren (z. B. US 5705826, US 5596208, WO 00/42668), organische Dünnschichttransistoren, organische Schaltelemente (z. B. WO 95/31833, WO 99/10939), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (z. B. WO 98/03566) weisen einen ähnlichen allgemeinen Aufbau auf.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die Effizienz ist in den letzten Jahren verbessert worden, ist aber gerade bei fluoreszierenden OLEDs immer noch zu niedrig und muß verbessert werden.
2. Die Betriebsspannung und der Betriebsstrom sind gerade bei fluoreszierenden OLEDs recht hoch und müssen daher weiter verringert werden, um die

Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.

3. Die operative Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen ist immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
4. Für viele Anwendungen, wie unten beschrieben, werden dickere Elektronentransportschichten benötigt, als sie mit den derzeit verwendeten Materialien realisiert werden können, da die Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Materialien nicht ausreicht.
5. Der meist verwendete Elektronenleiter AlQ_3 hat verschiedene Nachteile, die unten detailliert ausgeführt werden.

Für viele Anwendungen wäre es wünschenswert, dickere Schichten eines Elektronentransportmaterials verwenden zu können. Dies hätte den Vorteil, daß dadurch das Auftreten von Kurzschlüssen verringert bzw. ganz verhindert werden könnte. Weiterhin gilt dies insbesondere, wenn eine Kombination aus fluoreszierenden blauen und phosphoreszierenden roten und grünen OLEDs in Displays verwendet wird. Da die phosphoreszierenden OLEDs im allgemeinen eine dickere Schichtstruktur aufweisen, muß die fluoreszierende blaue OLED eine dickere Elektronentransportschicht enthalten, damit die unterschiedlichen OLEDs die gleiche Gesamtdicke aufweisen. Da jedoch die Elektronenbeweglichkeit der Elektronentransportverbindungen gemäß dem Stand der Technik hierfür nicht ausreicht, ist dies in der Praxis noch nicht möglich.

Elektrolumineszenzvorrichtungen, die AlQ_3 als Elektronenleiter verwenden, wurden schon 1983 in US 4,539,507 beschrieben; AlQ_3 wird seither in den meisten OLEDs als Elektronentransportmaterial eingesetzt. In der oben genannten Anmeldung wird es als Elektronentransportmaterial in der Emissionsschicht verwendet. AlQ_3 hat allerdings mehrere Nachteile: Es läßt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, daß die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ_3 in die OLED, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen. Ein entscheidender praktischer Nachteil ist die starke Hygroskopie von AlQ_3 . Unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt, enthält AlQ_3 neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplexmolekül (H. Schmidbaur *et al.*, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 901-911), welches extrem schwer

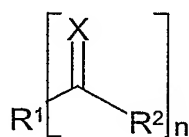
zu entfernen ist. Für die Verwendung in OLEDs muß AlQ_3 deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimationsverfahren aufwendig gereinigt und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner AlQ_3 -Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (S. Karg, E-MRS Konferenz 30.5.00-2.6.00, Straßburg). AlQ_3 hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man, wie oben beschrieben, gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ_3 wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ_3 . Als sehr ungünstig erweist sich weiterhin die Eigenfarbe von AlQ_3 (im Feststoff gelb), die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar. Weiterer Nachteil des Einsatzes von AlQ_3 ist die Instabilität gegenüber Löchern (Z. Popovic *et al.*, *Proceedings of SPIE* **1999**, 3797, 310-315), was bei einem Langzeiteinsatz immer zu Problemen im Bauelement führen kann. Trotz der genannten Nachteile stellt AlQ_3 in OLEDs bislang immer noch den besten Kompromiß für die verschiedenartigen Anforderungen an ein Elektronentransportmaterial in OLEDs dar. Auch für die anderen genannten Anwendungen wurde bislang noch kein zufriedenstellendes Elektronentransportmaterial gefunden.

Die Verwendung bestimmter Ketone in OLEDs ist bereits vereinzelt in der Literatur beschrieben worden (z. B. JP 6192654 oder JP 406100857). Jedoch haben auch die dort verwendeten Verbindungen den Nachteil, daß sie eine Eigenfarbe aufweisen, die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption zu Farbverschiebungen bzw. zumindest zu reduzierter Effizienz führt. Die bekannten Verbindungen stellen also keinen Vorteil gegenüber AlQ_3 für die Verwendung in blauen OLEDs dar. Da es für die technische Herstellung von OLEDs bevorzugt ist, für alle Farben denselben Elektronenleiter zu verwenden, stellen diese Verbindungen auch für die anderen Emissionsfarben keine brauchbare Alternative zu AlQ_3 dar.

Es besteht also weiterhin der Bedarf an Elektronentransportmaterialien, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu

hohen Lebensdauern führen. Es wurde nun überraschend gefunden, daß organische elektronische Vorrichtungen, die bestimmte – im folgenden aufgeführte – Verbindungen als Elektronentransportmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, daß zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gegenüber AlQ_3 gesenkt werden können, was höheren Leistungseffizienzen entspricht, und daß dickere Elektronentransportschichten verwendet werden können, was die Häufigkeit von Kurzschlüssen reduziert bzw. verhindert und weitere, oben ausgeführte, Vorteile mit sich bringt.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, Te oder NR;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein organischer Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, der auch über ein O- oder N-Atom an X gebunden sein kann, oder OH oder NH_2 ;
- R^1, R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, wobei die Substituenten R^1 und R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können;
- R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, OH, $\text{N}(\text{R}^4)_2$, CN, $\text{B}(\text{R}^4)_2$, $\text{Si}(\text{R}^4)_3$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^4)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^4)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^4)_2$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO-O}-$, $-\text{O-CO-O}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus 2, 3

oder 4 dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R^3 auch miteinander ein Ringsystem bilden;

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist bei jedem Auftreten 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10; mit der Maßgabe, daß die Verbindung gemäß Formel (1) ein Molekulargewicht von ≥ 150 g/mol und ≤ 10000 g/mol aufweist und daß die Vorrichtung keinen phosphoreszierenden Emitter enthält; und weiterhin mit der Maßgabe, daß weder R^1 noch R^2 ein substituiertes oder unsubstituiertes Spirobifluoren darstellt, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionskante der Verbindung gemäß Formel (1) < 400 nm ist.

Unter Absorptionskante im Sinne dieser Erfindung wird folgendes verstanden: Legt man in die längerwellige Flanke der langwelligsten Absorptionsbande zwischen Singulettzuständen des Absorptionsspektrums (also ein $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang) einer Schicht dieser Verbindung mit einer Schichtdicke von 100 nm eine Wendetangente und bestimmt den Schnittpunkt dieser Wendetangente mit der Abszisse, so ergibt die so erhaltene Wellenlänge die Absorptionskante der Verbindung.

Bevorzugt ist die Absorptionskante der Verbindung gemäß Formel (1) < 380 nm.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch zwei oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Gruppen durch eine kurze, nicht aromatische Einheit (bevorzugt < 10 % der von H verschiedenen Atome, besonders bevorzugt < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, etc. als aromatische Systeme im Sinne dieser Anmeldung verstanden werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_{1-} bis C_{22} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl,

Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₂₂-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem C₁-C₄₀ aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, das noch jeweils mit den oben genannten Resten R³ substituiert sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Biphenylen, Terphenylen, Fluoren, Dihydrophenanthren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung sind bevorzugt organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (organische Leuchtdioden, OLEDs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Photorezeptoren oder organische Laser (O-Laser), insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) amorph ist und die Glasübergangstemperatur T_g der Verbindung größer als 80 °C, besonders bevorzugt größer als 100 °C, insbesondere größer als 130 °C ist.

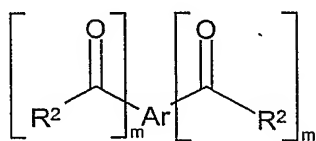
Besonders bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß X für O oder NR steht, insbesondere für O.

Ganz besonders bevorzugt sind organische elektronische Vorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen gemäß Formel (1) nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

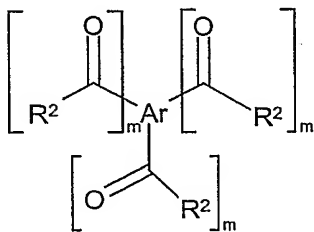
Um eine Absorptionskante < 400 nm zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn die Reste R^1 und R^2 keine kondensierten aromatischen Ringsysteme mit drei oder mehr kondensierten Benzoleinheiten, also beispielsweise kein Anthracen, Pyren, Phenanthren, Perylen, etc., enthalten. Bevorzugt sind also maximal zwei kondensierte Benzoleinheiten. Dies schließt jedoch nicht aus, daß diese Reste kondensierte heteroaromatische Ringsysteme mit drei oder mehr kondensierten Ringen enthalten können, beispielsweise Phenanthrolin, Acridin, etc..

Es kann auch bevorzugt sein, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) mehr als eine Carbonylgruppe enthält. Dabei kann die Anordnung der Carbonylgruppen im Molekül linear oder auch verzweigt sein, bzw. sie können auch dendritisch angeordnet sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die dendritisch aufgebaut sind. Weiterhin bevorzugt sind 1,3,5-trisubstituierte Benzole. In diesem Fall stellt dann beispielsweise der Rest R^1 eine verbrückende Gruppe zwischen zwei oder mehr Carbonylfunktionen dar.

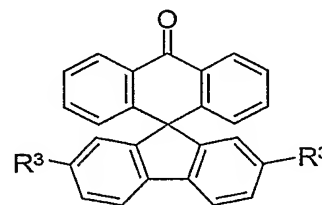
Bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) sind die Verbindungen gemäß den Formeln (2) bis (4):



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

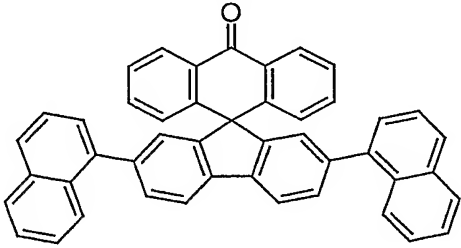
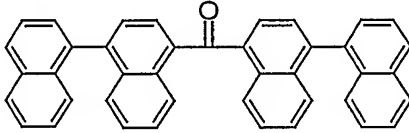
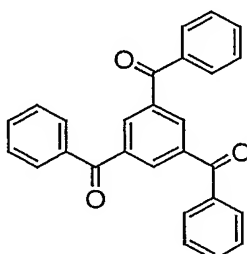
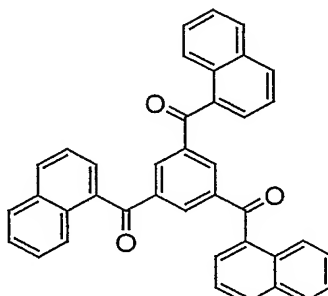
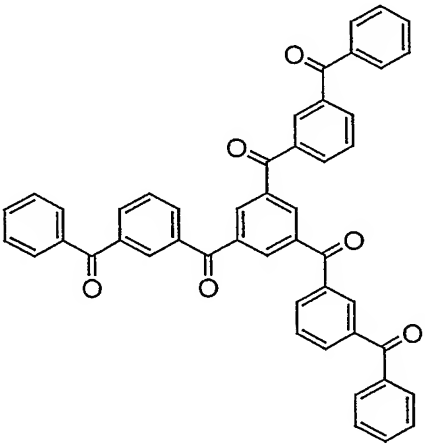
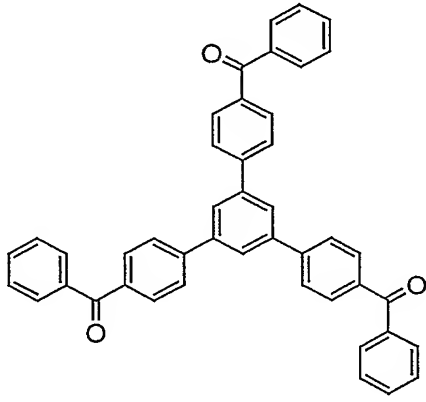
wobei R^2 und R^3 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

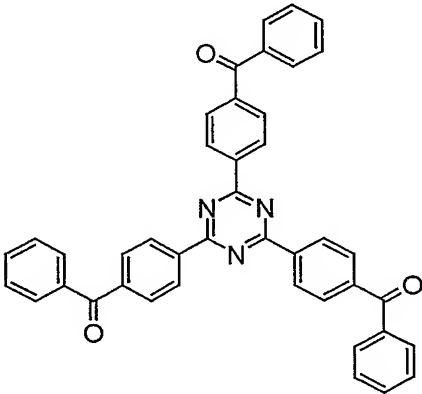
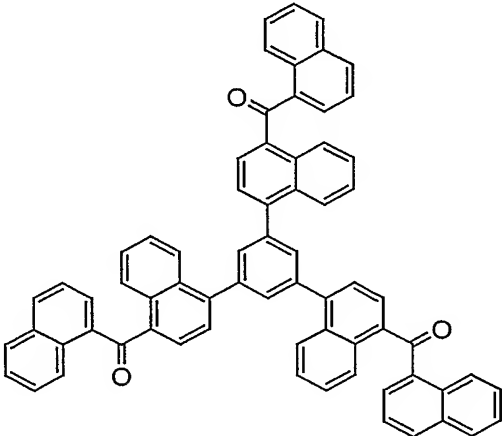
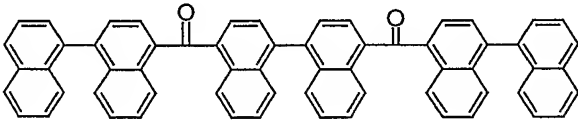
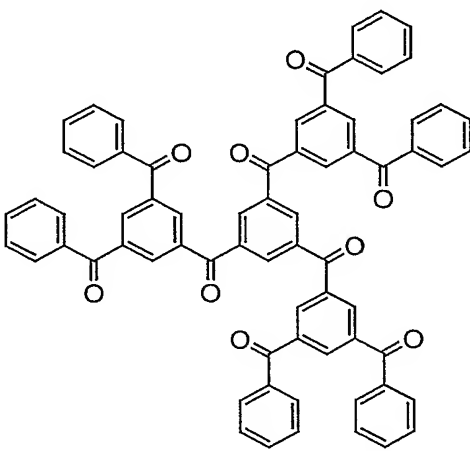
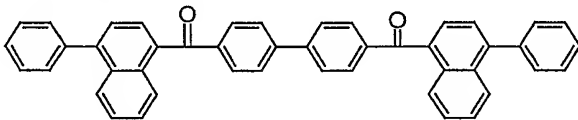
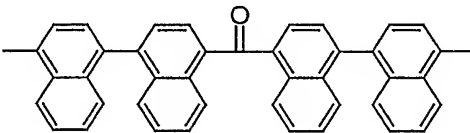
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes (in Formel (2)) bzw. ein trivalentes (in Formel (3)) aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 3 bis 24 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

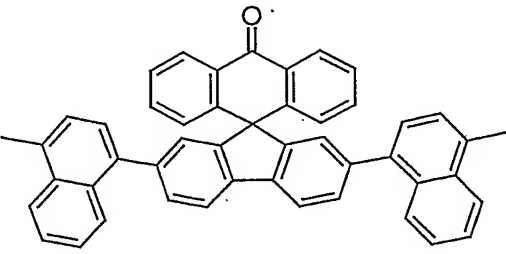
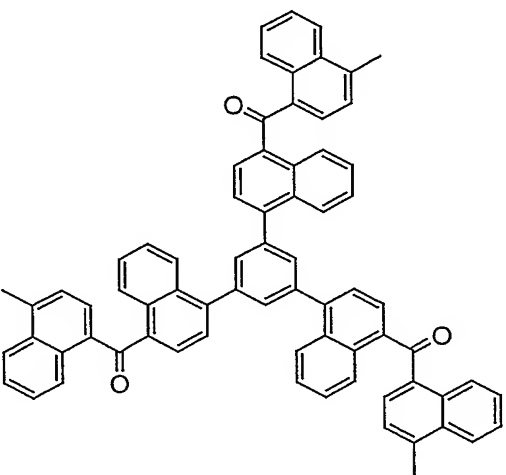
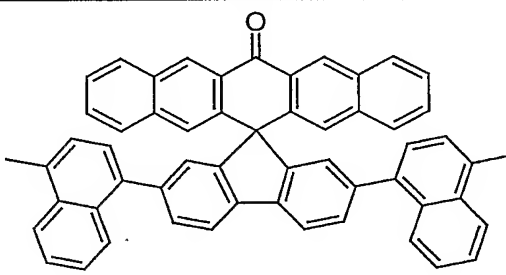
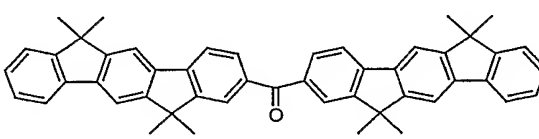
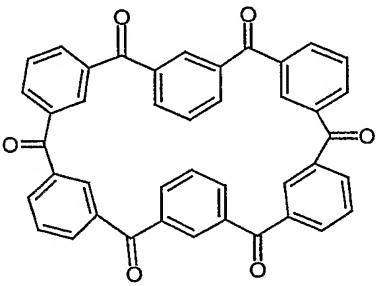
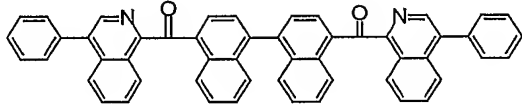
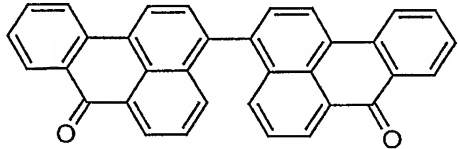
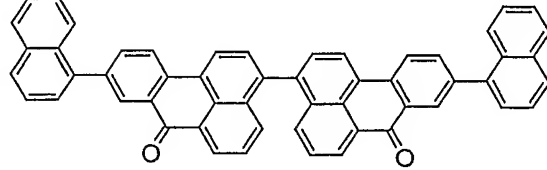
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3.

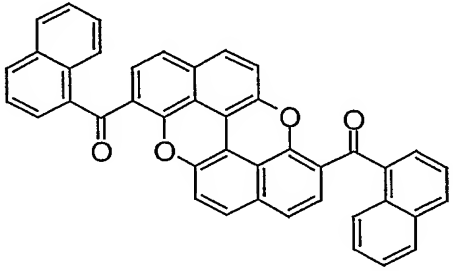
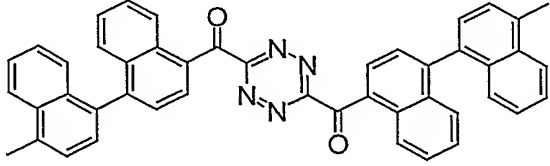
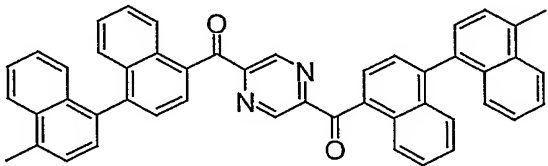
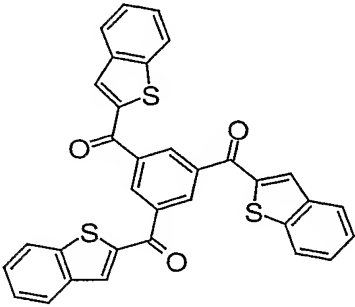
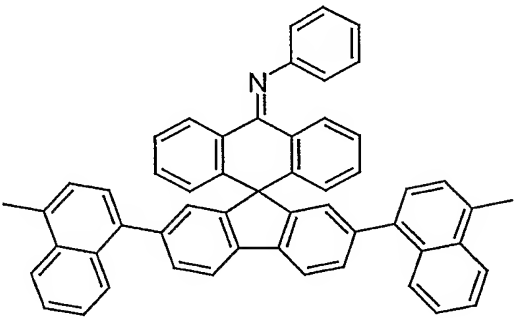
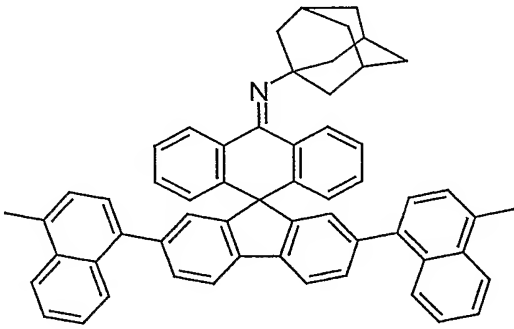
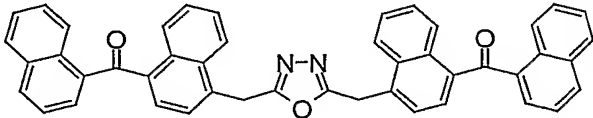
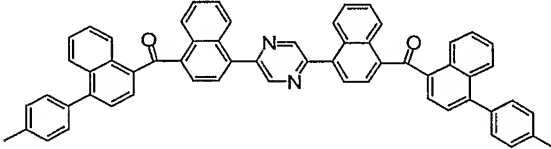
Dabei bedeutet $m = 2$ oder $m = 3$ eine lineare Verknüpfung von zwei oder drei Carbonylfunktionen über die Gruppe R^2 .

Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den Formeln (2) bis (4) sind die folgenden Beispiele 1 bis 28:

	
Beispiel 1	Beispiel 2
	
Beispiel 3	Beispiel 4
	
Beispiel 5	Beispiel 6

	
Beispiel 7	Beispiel 8
	
Beispiel 9	Beispiel 10
	
Beispiel 11	Beispiel 12

	
Beispiel 13	Beispiel 14
	
Beispiel 15	Beispiel 16
	
Beispiel 17	Beispiel 18
	
Beispiel 19	Beispiel 20

	
Beispiel 21	Beispiel 22
	
Beispiel 23	Beispiel 24
	
Beispiel 25	Beispiel 26
	
Beispiel 27	Beispiel 28

Bevorzugt wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht oder in einer Emissionsschicht eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Ein

Elektronentransportmaterial ist ein Material, welches in der elektronischen Vorrichtung vorwiegend Elektronen leitet.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, die die Verbindung gemäß Formel (1) enthält, aus mindestens 50 %, bevorzugt aus mindestens 80 % dieser Verbindung und ganz besonders bevorzugt nur aus der Verbindung gemäß Formel (1) als Reinschicht besteht. Aber auch die Verwendung einer Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und weiteren Verbindungen kann bevorzugt sein. Dabei können die weiteren Verbindungen sowohl organisch sein wie auch anorganisch, beispielsweise eine Dotierung mit einem unedlen Metall, wie z. B. Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, oder mit einer metallorganischen Verbindung, wie z. B. $\text{Co}(\text{Cp})_2$ oder $\text{Ni}(\text{Cp})_2$.

Insbesondere bei Verwendung in einer Emissionsschicht kann jedoch auch ein geringer Anteil der Verbindung gemäß Formel (1) bevorzugt sein und bereits ausreichende Elektronenleiteigenschaften bringen.

Außer der Schicht, die die Verbindung gemäß Formel (1) enthält, kann die organische elektronische Vorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Emissionsschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. In einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist dabei die Anwesenheit mindestens einer Emissionsschicht obligatorisch. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht notwendigerweise jede der oben genannten Schichten vorhanden sein muß.

Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend zwischen der fluoreszierenden Emissionsschicht und der Kathode mindestens eine Elektronentransportschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektronentransportmaterial wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.

Die Schichtdicke der Elektronentransportschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 500 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 nm.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Emitter in der Emissionsschicht bei geeigneter Anregung im sichtbaren Spektralbereich mit einem oder mehreren Maxima zwischen

380 nm und 750 nm fluoreszieren. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Emittier mehrere unterschiedliche Emissionsmaxima aufweisen, so daß insgesamt weiße Emission resultiert.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), hergestellt werden.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

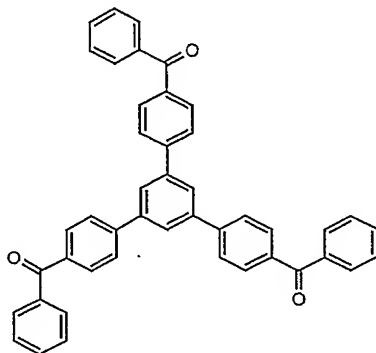
1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die AlQ_3 als Elektronentransportmaterial gemäß dem Stand der Technik enthalten.
2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen, die AlQ_3 als Elektronentransportmaterial gemäß dem Stand der Technik enthalten.
3. Die Betriebsspannungen werden wesentlich verringert. Dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz. Dies gilt insbesondere, wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird.
4. Insbesondere blaue OLEDs lassen sich in besserer Farbreinheit darstellen, da die Verbindungen gemäß Formel (1) farblos sind und nicht durch Reabsorption die Effizienz und die Farbe der OLED beeinträchtigen.

5. Da die Verbindungen gemäß Formel (1) im allgemeinen nicht hygroskopisch sind, lassen sie sich leichter und mit geringerem technischen Aufwand im Vergleich zu AlQ_3 verarbeiten.
6. Da die Verbindungen gemäß Formel (1) eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen als Elektronentransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik, wie z. B. AlQ_3 , können dickere Elektronentransportschichten verwendet werden. Dies ist, wie oben bereits beschrieben, wichtig für die Vermeidung von Kurzschlüssen und ist weiterhin insbesondere für die Kombination aus fluoreszierenden und phosphoreszierenden OLEDs in einem Display nötig, da die dickeren Schichtdicken der phosphoreszierenden OLEDs durch eine dickere Elektronentransportschicht der fluoreszierenden OLEDs ausgeglichen werden muß.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den weiteren folgenden Beispielen wird vor allem auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, Verbindungen gemäß Formel (1) auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen, organische Dünnschichttransistoren, organische Feld-Effekt-Transistoren oder auch organische Laserdioden, zu verwenden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte (Lösemittel, Zink, Zinkcyanid, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Phenylmagnesiumbromid-Lösung, EDTA, 1-Bromnaphthalin, 4-Methyl-1-naphthalinboronsäure, *n*-BuLi-Lösung 2.5 molar in *n*-Hexan, N,N-Dimethyl-carbamidsäurechlorid, 2,7-Dibromfluorenol) wurden von ALDRICH bzw. ABCR bezogen. 1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzol wurde nach M. Plater *et al.*, *Perkin* **1** **2000**, **16**, 2695 dargestellt; 1,3,5-Tris[[3'-(phenylmethanoyl)phenyl]-methanoyl]benzol wurde nach K. Matsuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 5550 dargestellt; (2-Bromphenyl-phenyl)methan wurde nach C. Bradsher *et al.*, *J. Org. Chem.* **1948**, **13**, 786 dargestellt.

**Synthese-Beispiel 1: 1,3,5-Tris(1'-(4'-benzoyl)phenyl)benzol
(Elektronentransportmaterial E1)****1. Stufe:**

Eine Suspension von 135.8 g (250 mmol) 1,3,5-Tris(4'-bromphenyl)benzol, 93.9 g (800 mmol) Zink(II)cyanid und 1.6 g Zink (25 mmol) in 2000 ml N,N-Dimethylacetamid wurde unter gutem Rühren mit 2.9 g (2.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt und 16 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nach Erkalten mit 2000 ml konz. wäßrigem Ammoniak versetzt. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, fünfmal mit je 500 ml konz. wäßrigem Ammoniak, dreimal mit je 500 ml Wasser und dreimal mit je 300 ml Ethanol gewaschen. Anschließend wurde er in 2000 ml Ethanol suspendiert und unter Rückfluß ausgerührt. Nach Erkalten der Suspension wurde der Niederschlag abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 84.3 g (221 mmol), entsprechend 88.4 % d. Th., Reinheit 98% (nach NMR).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.14 (s, 3H), 7.84 (d, 6H), 7.61 (d, 6H).

2. Stufe:

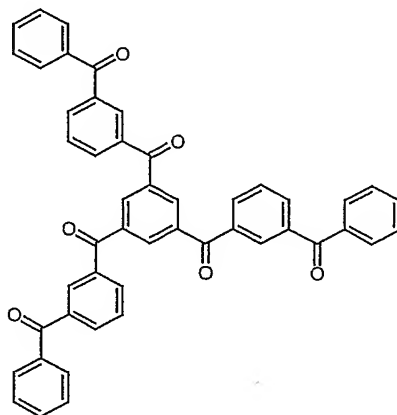
Eine Suspension von 38.1 g (100 mmol) 1,3,5-Tris(4'-cyanophenyl)benzol in 800 ml THF wurde bei Raumtemperatur während 15 min. mit 330 ml einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 molar in THF) versetzt. Anschließend wurde noch 30 min. bei Raumtemperatur und 5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Erkalten wurden 100 ml 5 N HCl und 100 ml Ethanol zugegeben und erneut 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde die wäßrige Phase abgetrennt, die organische Phase wurde zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 1000 ml Dichlormethan aufgenommen und fünfmal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die organische Phase zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde siebenmal aus DMSO (ca. 3 ml/g) umkristallisiert. Die Sublimation erfolgte bei $T = 235\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar im statischen Vakuum. $T_m = 199\text{ °C}$, $T_g = 80\text{ °C}$. Die Ausbeute an 1,3,5-Tris(1'-(4'-benzoyl)phenyl)benzol

betrug 32.4 g (52 mmol), entsprechend 52.3 % d. Th., bei einer Reinheit von > 99.9 % (nach HPLC).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.96 (d, 6H), 7.94 (s, 3H), 7.87 (d, 6H), 7.83 (d, 6H), 7.62 (dd, 3H), 7.51 (dd, 6H).

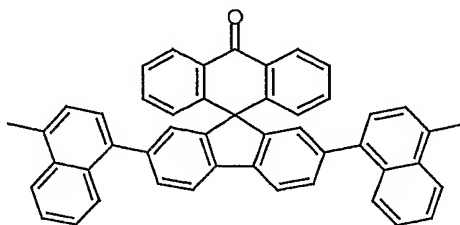
Die Absorptionskante von **E1** liegt bei 351 nm. Die Bestimmung der Absorptionskante wird in Fig. 1 gezeigt.

**Synthese-Beispiel 2: 1,3,5-Tris[(3'-benzoyl)benzoyl]benzol
(Elektronentransportmaterial E2)**



20.0 g 1,3,5-Tris[(3'-benzoyl)benzoyl]benzol, erhalten nach der Vorschrift von K. Matsuda *et al.* (s. o.), mit einer Reinheit von ca. 95 % wurden in 500 ml Dichlormethan gelöst und mit 500 ml einer 0.5 molaren wässrigen Lösung von EDTA-Tetranatriumsalz 24 h intensiv gerührt, um Cr(III)-Spuren zu entfernen. Die organische Phase wurde abgetrennt und fünfmal mit 300 ml destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die organische Phase eingeengt und anschließend an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan : *n*-Hexan, 3:1). Die Sublimation erfolgte bei $T = 330\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar im statischen Vakuum. T_m und T_g konnten bei der glasartig angefallenen Verbindung nicht bestimmt werden. Die Ausbeute betrug 14.3 g, bei einer Reinheit von > 99.9 % (nach HPLC).

Die Absorptionskante von **E2** liegt bei 291 nm.

Synthese-Beispiel 3: Elektronentransportmaterial E3**1. Stufe:**

Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Mischung von 123.6 g (500 mmol) 2-Bromphenyl-phenyl)methan in 2000 ml THF wurde unter gutem Rühren tropfenweise mit 200 ml (500 mmol) *n*-BuLi (2.5 molare Lösung in *n*-Hexan) versetzt und 15 min. gerührt. Diese Lösung wurde während 15 min. zu einer gut gerührten, auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von 169.0 g (500 mmol) 2,7-Dibromfluorenon geschlaucht. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde diese im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der honigartige Rückstand wurde in 2000 ml Eisessig suspendiert, mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde aus der warmen Reaktionsmischung ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) abfiltriert und mit 200 ml Eisessig gewaschen. Der Feststoff wurde erneut aus 1000 ml Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 198.7 g (407 mmol), entsprechend 81.4 % d. Th., Reinheit 97 % (nach NMR).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.63 (d, 2H), 7.47 (dd, 2H), 7.39 (br. d, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.96 (dd, 2H), 6.42 (br. d, 2H), 4.48 (s, 2H).

2. Stufe:

Eine Suspension von 195.3 g (400 mmol) des Produkts der 1. Stufe und 238.4 g (800 mmol) Natriumdichromat-dihydrat in 2000 ml Eisessig wurde unter gutem Rühren langsam zum Sieden erhitzt und 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde der feinkristalline Niederschlag abgesaugt, zweimal mit je 200 ml Eisessig, zehnmal mit je 200 ml warmem Wasser, dann dreimal mit je 200 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus Chlorbenzol (ca. 4 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: 154.6 g (308 mmol), entsprechend 77.0 % d. Th., Reinheit 99.5 % (nach NMR).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.45 (d, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.44 (dd, 2H), 7.32 (dd, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.53 (d, 2H).

3. Stufe:

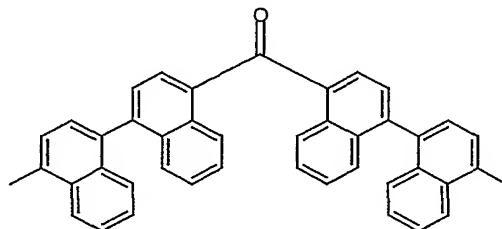
Eine gut gerührte Suspension von 37.7 g (75 mmol) des Produkts der 2. Stufe, 55.8 g (300 mmol) 4-Methyl-naphtalin-1-boronsäure, 78.2 g (315 mmol)

Kaliumphosphat-monohydrat in einem Gemisch aus 100 ml Dioxan, 250 ml Toluol und 300 ml Wasser wurde mit 1.37 g (4.5 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 168 mg (0.75 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wurde der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit je 100 ml Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde in einen Soxhlett-Extraktor plaziert und mit Chloroform durch eine Glasfaserextraktionshülse (Porengröße 0.1 µm) extrahiert. Das Chloroform wurde auf ein Volumen von 100 ml eingengt und mit 500 ml Ethanol versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff viermal aus DMF (ca. 6 ml/g) umkristallisiert. Die Sublimation erfolgte bei $T = 345\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar im statischen Vakuum. $T_m = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute des Elektronentransportmaterials **E3** betrug 36.9 g (59 mmol), entsprechend 78.7 % d. Th., bei einer Reinheit von > 99.9 % (nach HPLC).

$^1\text{H-NMR}$ (TCE- d_2): δ [ppm] = 8.34 (m, 2H), 8.06 (d, 2H), 8.00 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.49 (dd, 2H), 7.41 (m, 4H), 7.32 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.87 (m, 2H), 2.68 (s, 6H).

Die Absorptionskante von **E3** liegt bei 383 nm.

Synthese-Beispiel 4: Bis[4-(4'-methyl-naphth-1'-yl)-naphth-1-yl]keton



1. Stufe:

Eine gut gerührte Suspension von 93.0 g (500 mmol) 4-Methylnaphthalin-1-boronsäure, 76.5 ml (550 mmol) 1-Bromnaphthalin, 245.2 g (1155 mmol) Trikaliumphosphat-monohydrat in einem Gemisch aus 500 ml Dioxan, 750 ml Toluol und 1250 ml Wasser wurde mit 1.83 g (6 mmol) *o*-Tolylphosphin und dann mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 16 h Kochen unter Rückfluß und anschließendem Erkalten wurde die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde einmal mit 500 ml Ethanol ausgerührt. Ausbeute: 126.0 g (470 mmol), entsprechend 93.9 % d. Th., Reinheit 97 % (nach NMR).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.09 (d, 1H), 7.93 (d, 2H), 7.59-7.39 (m, 8H), 7.30-7.25 (m, 2H), 2.80 (s, 3H).

2. Stufe:

Eine auf 0 °C gekühlte, lichtgeschützte Lösung von 126.0 g (470 mmol) 1-(4'-Methylnaphth-1'-yl)-naphthalin in 1000 ml Chloroform wurde tropfenweise mit einem Gemisch aus 26.5 ml (517 mmol) Brom und 500 ml Chloroform versetzt. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde mit 1000 ml wäßriger gesättigter Natriumsulfit-Lösung und anschließend dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen wurde der wachsartige Feststoff zweimal in 500 ml Ethanol am Rückfluß ausgerührt. Ausbeute: 123.3 g (355 mmol) entsprechend 75.5 % d. Th., Reinheit 98 % (nach NMR).

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 8.35 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.58 (dd, 1H), 7.51 (dd, 1H), 7.44-7.28 (m, 7H), 2.80 (s, 3H).

3. Stufe:

Eine gut gerührte, auf -78 °C gekühlte Suspension von 69.5 g (200 mmol) 4-Brom-1-(4-methylnaphth-1-yl)naphthalin in 1000 ml THF wurde tropfenweise mit 80 ml (200 mmol) *n*-BuLi (2.5 molare Lösung in *n*-Hexan) versetzt und 2 h gerührt. Diese Suspension wurde tropfenweise mit einem Gemisch aus 9.2 ml (100 mmol) N,N-Dimethyl-carbaminsäurechlorid und 100 ml THF versetzt. Anschließend wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 10 ml Essigsäure und 50 ml Wasser versetzt und zur Trockene eingengt. Der ölige Rückstand wurde in 100 ml siedendem Aceton gelöst und langsam unter Rückfluß mit 500 ml Essigsäure versetzt. Nach Erkalten und Absaugen wurde das Rohprodukt noch zweimal aus Aceton / Essigsäure und siebenmal aus DMSO (ca. 3 ml/g) umkristallisiert. Die Sublimation erfolgte bei T = 340 °C, p = 5 x 10⁻⁵ mbar im statischen Vakuum. T_m = 336 °C, T_g = 133 °C. Die Ausbeute an Bis[4-(4'-methylnaphth-1'-yl)-naphth-1-yl]keton betrug 35.5 g (63 mmol), entsprechend 63.1 % d. Th., bei einer Reinheit von > 99.9 % (nach HPLC).

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 8.79 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 7.64-7.34 (m, 18H), 2.84 (s, 6H).

Die Absorptionskante von **E4** liegt bei 396 nm.

Herstellung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen:

Die Herstellung von OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden mußte.

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken, außer der Elektronentransportschicht, waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

Lochinjektionsschicht (HIL)	60 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen))
Lochtransportschicht (HTM)	20 nm NaphDATA (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin
Lochtransportschicht (HTM)	20 nm S-TAD (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)
Emissionschicht (EML)	Spiro-DPVBi (hergestellt nach WO 02/10093, 2,2',7,7'-Tetrakis(2,2'-diphenylvinyl)-spiro-9,9'-bifluoren) dotiert mit 1 % S-TAD (2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)
Elektronenleiter (ETL)	10 nm – 50 nm (genauer Aufbau siehe Beispiele in Tabelle 1) (aufgedampft: AlQ ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminium(III) oder die Elektronentransportmaterialien E1 bis E4)
Ba-Al (Kathode)	3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte gesunken ist. Für die Elektronentransportschicht wurde für jedes Material separat die Schichtdicke optimiert. Zum besseren Vergleich sind jedoch auch die dickeren AlQ₃-Schichtdicken mit aufgeführt, die direkt mit den Schichtdicken von **E1** und **E2** vergleichbar sind.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Beispiele zusammengefaßt, wobei jeweils die Zusammensetzung der ETL inklusive der Schichtdicken mit aufgeführt ist. Die ETLs enthalten beispielsweise als Elektronentransportmaterial die Verbindungen **E1**

bis **E4**. Als Vergleichsbeispiele dienen OLEDs, die gemäß dem Stand der Technik als Elektronenleiter AlQ₃ enthalten.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Strukturformeln der verwendeten Substanzen im folgenden dargestellt.

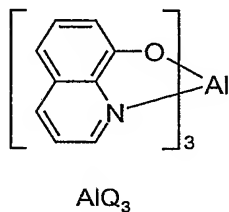
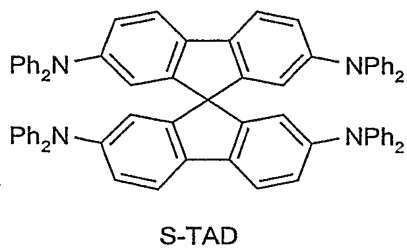
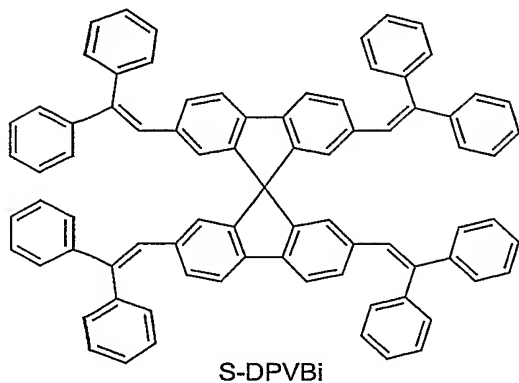


Tabelle 1:

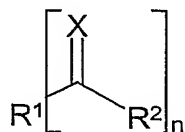
Beispiel	EML	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Leistungseffizienz @ 100cd/m ² (lm/W)	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel 1 (Vergleich)	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	AlQ3 (20 nm)	4.3	1.9	0.17 / 0.23	640
Beispiel 2 (Vergleich)	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	AlQ3 (40 nm)	3.4	1.6	0.17 / 0.29	610
Beispiel 3	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E1 (20 nm)	4.6	2.7	0.17 / 0.22	1020
Beispiel 4	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E1 (40 nm)	4.8	2.6	0.17 / 0.23	960
Beispiel 5	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E2 (20 nm)	4.7	2.5	0.17 / 0.23	850
Beispiel 6	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E2 (40 nm)	5.0	2.5	0.17 / 0.24	810
Beispiel 7	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E3 (20 nm)	4.2	2.1	0.17 / 0.22	750
Beispiel 8	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E3 (40 nm)	4.1	2.0	0.17 / 0.23	710
Beispiel 9	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E4 (20 nm)	5.2	2.9	0.17 / 0.22	1180
Beispiel 10	S-DPVBi : 1% S-TAD (30 nm)	E4 (40 nm)	5.1	2.7	0.17 / 0.23	1090

Alle OLEDs zeigen blaue Emission, die vom Fluoreszenzemitter S-DPVBi stammt. Man erhält höhere photometrische Effizienzen in Devices, bei denen der Elektronenleiter AlQ_3 durch die erfindungsgemäßen Elektronenleiter **E1** bis **E4** ersetzt wurde. Da hier auch die Spannungen, die man zur Erreichung einer bestimmten Helligkeit benötigt, niedrig sind, erhält man eine sehr gute Leistungseffizienz. Die Lebensdauer steigt von ca. 650 h auf bis zu über 1100 h an. Insbesondere sind bei gleicher Schichtdicke der ETL die Effizienzen, die Leistungseffizienzen, die Lebensdauer und die Farbe mit den erfindungsgemäßen Elektronentransportmaterialien besser als mit dem Standard-Elektronenleiter AlQ_3 .

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß OLEDs, gefertigt nach dem neuen Designprinzip, eine höhere Effizienz bei niedrigeren Spannungen und längerer Lebensdauer aufweisen, wie man leicht Tabelle 1 entnehmen kann.

Patentansprüche:

1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



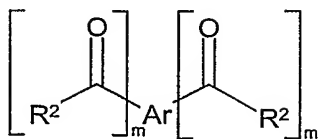
Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

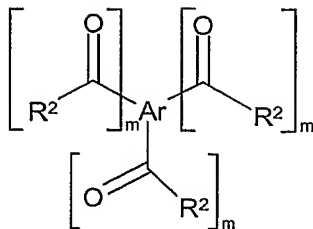
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, Te oder NR;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein organischer Rest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, der auch über ein O- oder N-Atom an X gebunden sein kann, oder OH oder NH₂;
- R¹, R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, wobei die Substituenten R¹ und R² miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können;
- R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, OH, N(R⁴)₂, CN, B(R⁴)₂, Si(R⁴)₃, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, Ge(R⁴)₂, Sn(R⁴)₂, -NR⁴-, -O-, -S-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus 2, 3 oder 4 dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R³ miteinander ein Ringsystem bilden;
- R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- n ist bei jedem Auftreten 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;
- mit der Maßgabe, daß die Verbindung gemäß Formel (1) ein Molekulargewicht von ≥ 150 g/mol und ≤ 10000 g/mol aufweist und daß die Vorrichtung keinen phosphoreszierenden Emitter enthält; und weiterhin mit der Maßgabe, daß

weder R^1 noch R^2 ein substituiertes oder unsubstituiertes Spirobifluoren darstellen,
dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionskante der Verbindung gemäß Formel (1) < 400 nm ist.

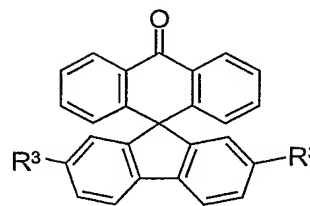
2. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionskante der Verbindung gemäß Formel (1) < 380 nm beträgt.
3. Organische elektronische Vorrichtungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, organische Dünnschichttransistoren, organische Feld-Effekt-Transistoren, organische Solarzellen, organische Photorezeptoren oder organische Laser handelt.
4. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) amorph ist und die Glasübergangstemperatur T_g der Verbindung größer als 80°C ist.
5. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß X für O steht.
6. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) mehr als eine Carbonylgruppe enthält.
7. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylfunktionen linear, verzweigt oder dendritisch angeordnet sind.
8. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen gemäß Formel (2) bis Formel (4),



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei R^2 und R^3 dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes (in Formel (2)) bzw. ein trivalentes (in Formel (3)) aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 3 bis 24 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

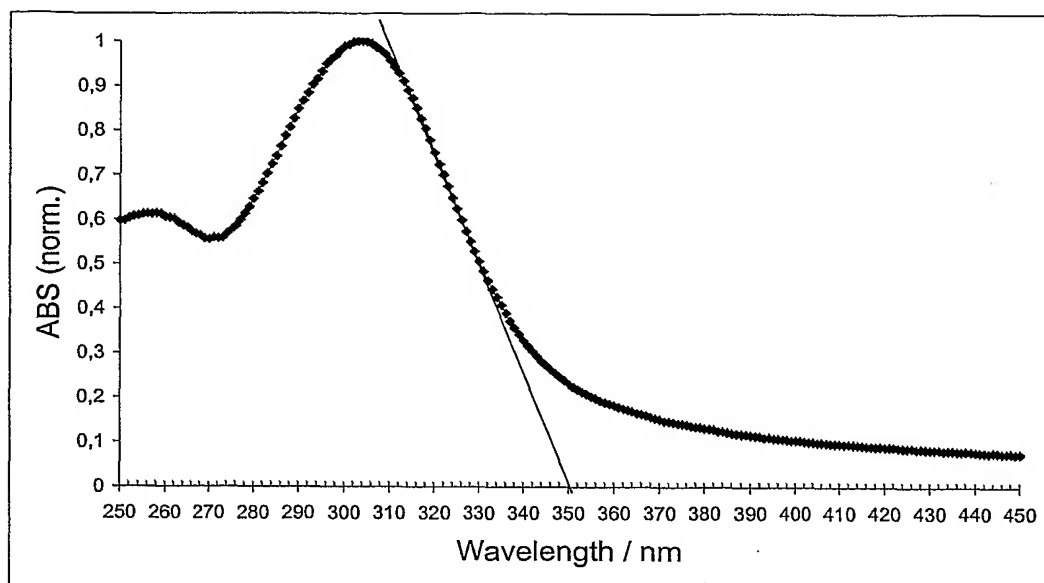
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3.

9. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) aus den Beispielstrukturen 1 bis 28 ausgewählt ist.
10. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht oder in einer Emissionsschicht eingesetzt wird.
11. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.
12. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, enthaltend Verbindung A, zu mindestens 50 % aus dieser Verbindung besteht.
13. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, enthaltend Verbindung gemäß Formel (1), nur aus dieser Verbindung als Reinschicht besteht.

16. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt bei der der bzw. die Emitter bei geeigneter Anregung im sichtbaren Spektralbereich mit einem oder mehreren Maxima zwischen 380 nm und 750 nm fluoreszieren.

1 / 1

Figur 1:



Bestimmung der Absorptionskante von E1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2005/001709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H05B33/14 H01L51/30 C07C49/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H05B C09K H01L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/013080 A (UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"; BAGALA' RAMPAZZO, LILIA) 12 February 2004 (2004-02-12) page 8, line 14 - line 25; claims 6-27	1-16
X	EP 0 786 926 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 30 July 1997 (1997-07-30) page 14, line 35 - line 45; claims; table 1	1-16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 01, 14 January 2003 (2003-01-14) & JP 2002 260863 A (FUJI XEROX CO LTD), 13 September 2002 (2002-09-13) abstract -/--	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

26/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001709

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& JP 2002 260863 A (FUJI XEROX CO LTD) 13 September 2002 (2002-09-13) tables 8,9,12 -----	
X	US 5 378 519 A (KIKUCHI ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) Vergleichsbeispiele 3, 18, 62, 79; Ansprüche -----	1-16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 547 (C-1262), 19 October 1994 (1994-10-19) & JP 06 192654 A (CANON INC), 12 July 1994 (1994-07-12) abstract & JP 06 192654 A (CANON INC) 12 July 1994 (1994-07-12) -----	1-16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 10, 31 October 1996 (1996-10-31) & JP 08 143862 A (TORAY IND INC), 4 June 1996 (1996-06-04) abstract -----	1-16
X	EP 0 650 955 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD; MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 3 May 1995 (1995-05-03) claims 1-6 -----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 255774 A (KEMIPURO KASEI KK), 30 September 1997 (1997-09-30) abstract -----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 11, 6 November 2002 (2002-11-06) & JP 2002 203684 A (FUJI XEROX CO LTD), 19 July 2002 (2002-07-19) abstract -----	1-16
P,X	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; GERHARD, ANJA; VESTWEBER, HORST; S) 28 October 2004 (2004-10-28) examples 35-40 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2005/001709

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1 (Partly) - 16 (Partly)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See annex PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims 1 (in part) – 16 (in part)

The current claims 1 to 16 relate to an inordinately large number of possible devices, of which only a small proportion are supported by the description in accordance with PCT Article 6 and/or can be regarded as having been disclosed in the application in accordance with PCT Article 5. In this instance the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the full range of subject matter for which protection is sought. The search was therefore directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is the parts relating to devices which use compounds as specified in the exemplary embodiments, including closely related homologous compounds.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004013080	A	12-02-2004	AU 2003260342 A1	23-02-2004
			WO 2004013080 A1	12-02-2004
			EP 1534661 A1	01-06-2005
EP 0786926	A	30-07-1997	DE 69706203 D1	27-09-2001
			DE 69706203 T2	06-12-2001
			EP 0786926 A2	30-07-1997
			JP 3511825 B2	29-03-2004
			JP 9268283 A	14-10-1997
			US 5811834 A	22-09-1998
JP 2002260863	A	13-09-2002	NONE	
US 5378519	A	03-01-1995	JP 2939051 B2	25-08-1999
			JP 5302081 A	16-11-1993
			JP 2939052 B2	25-08-1999
			JP 6256759 A	13-09-1994
JP 06192654	A	12-07-1994	JP 3302064 B2	15-07-2002
JP 6192654	A	12-07-1994	JP 3302064 B2	15-07-2002
JP 08143862	A	04-06-1996	JP 3050066 B2	05-06-2000
EP 0650955	A	03-05-1995	JP 8099941 A	16-04-1996
			JP 3274939 B2	15-04-2002
			JP 8100172 A	16-04-1996
			JP 8003122 A	09-01-1996
			JP 7331238 A	19-12-1995
			JP 3574860 B2	06-10-2004
			JP 7126225 A	16-05-1995
			JP 3220950 B2	22-10-2001
			JP 7126226 A	16-05-1995
			JP 3194657 B2	30-07-2001
			JP 7126615 A	16-05-1995
			DE 69412567 D1	24-09-1998
			DE 69412567 T2	04-02-1999
			EP 0650955 A1	03-05-1995
			US 5639914 A	17-06-1997
			US 5707747 A	13-01-1998
JP 09255774	A	30-09-1997	JP 3643433 B2	27-04-2005
JP 2002203684	A	19-07-2002	NONE	
WO 2004093207	A	28-10-2004	DE 10317556 A1	04-11-2004
			DE 10355358 A1	07-07-2005
			WO 2004093207 A2	28-10-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H05B33/14 H01L51/30 C07C49/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H05B C09K H01L C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/013080 A (UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"; BAGALA' RAMPAZZO, LILIA) 12. Februar 2004 (2004-02-12) Seite 8, Zeile 14 - Zeile 25; Ansprüche 6-27	1-16
X	EP 0 786 926 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 30. Juli 1997 (1997-07-30) Seite 14, Zeile 35 - Zeile 45; Ansprüche; Tabelle 1	1-16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 01, 14. Januar 2003 (2003-01-14) & JP 2002 260863 A (FUJI XEROX CO LTD), 13. September 2002 (2002-09-13) Zusammenfassung -/--	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	& JP 2002 260863 A (FUJI XEROX CO LTD) 13. September 2002 (2002-09-13) Tabellen 8,9,12 -----	
X	US 5 378 519 A (KIKUCHI ET AL) 3. Januar 1995 (1995-01-03) Vergleichsbeispiele 3, 18, 62, 79; Ansprüche -----	1-16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 547 (C-1262), 19. Oktober 1994 (1994-10-19) & JP 06 192654 A (CANON INC), 12. Juli 1994 (1994-07-12) Zusammenfassung & JP 06 192654 A (CANON INC) 12. Juli 1994 (1994-07-12) -----	1-16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 10, 31. Oktober 1996 (1996-10-31) & JP 08 143862 A (TORAY IND INC), 4. Juni 1996 (1996-06-04) Zusammenfassung -----	1-16
X	EP 0 650 955 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD; MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 3. Mai 1995 (1995-05-03) Ansprüche 1-6 -----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 255774 A (KEMIPURO KASEI KK), 30. September 1997 (1997-09-30) Zusammenfassung -----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 11, 6. November 2002 (2002-11-06) & JP 2002 203684 A (FUJI XEROX CO LTD), 19. Juli 2002 (2002-07-19) Zusammenfassung -----	1-16
P,X	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; GERHARD, ANJA; VESTWEBER, HORST; S) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Beispiele 35-40 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001709

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 1 (teilweise) - 16 (teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1 (teilweise) - 16 (teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1-16 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Vorrichtungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einer solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Vorrichtungen, die sich auf Verbindungen beziehen, wie sie in den Ausführungsbeispielen angegeben sind, einschliesslich nahverwandter homologer Verbindungen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001709

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004013080 A	12-02-2004	AU 2003260342 A1	23-02-2004
		WO 2004013080 A1	12-02-2004
		EP 1534661 A1	01-06-2005
EP 0786926 A	30-07-1997	DE 69706203 D1	27-09-2001
		DE 69706203 T2	06-12-2001
		EP 0786926 A2	30-07-1997
		JP 3511825 B2	29-03-2004
		JP 9268283 A	14-10-1997
		US 5811834 A	22-09-1998
JP 2002260863 A	13-09-2002	KEINE	
US 5378519 A	03-01-1995	JP 2939051 B2	25-08-1999
		JP 5302081 A	16-11-1993
		JP 2939052 B2	25-08-1999
		JP 6256759 A	13-09-1994
JP 06192654 A	12-07-1994	JP 3302064 B2	15-07-2002
JP 6192654 A	12-07-1994	JP 3302064 B2	15-07-2002
JP 08143862 A	04-06-1996	JP 3050066 B2	05-06-2000
EP 0650955 A	03-05-1995	JP 8099941 A	16-04-1996
		JP 3274939 B2	15-04-2002
		JP 8100172 A	16-04-1996
		JP 8003122 A	09-01-1996
		JP 7331238 A	19-12-1995
		JP 3574860 B2	06-10-2004
		JP 7126225 A	16-05-1995
		JP 3220950 B2	22-10-2001
		JP 7126226 A	16-05-1995
		JP 3194657 B2	30-07-2001
		JP 7126615 A	16-05-1995
		DE 69412567 D1	24-09-1998
		DE 69412567 T2	04-02-1999
		EP 0650955 A1	03-05-1995
		US 5639914 A	17-06-1997
		US 5707747 A	13-01-1998
JP 09255774 A	30-09-1997	JP 3643433 B2	27-04-2005
JP 2002203684 A	19-07-2002	KEINE	
WO 2004093207 A	28-10-2004	DE 10317556 A1	04-11-2004
		DE 10355358 A1	07-07-2005
		WO 2004093207 A2	28-10-2004